

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26610172

研究課題名(和文) 分子動力学計算による地殻内超臨界流体物性の解明と地震発生に与える影響の研究

研究課題名(英文) Physical properties of supercritical fluids in the crust and the effect on the earthquake occurrence: A molecular dynamics study

研究代表者

佐久間 博 (Sakuma, Hiroshi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：20400426

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、研究チームが開発した水の超臨界状態を再現する分子モデルを用いて、地殻の高温・高圧条件を網羅する条件での塩水の電気伝導度データベースを分子動力学計算から導出した。得られた電気伝導度データを用いると、東北日本西側の高電気伝導度異常(Ogawa 他、Geophys. Res. Lett., 2001)は、4 wt%以上の濃度の塩水の存在で説明できることが分かった。この地域では地殻深部から海水に近い塩濃度を持つ塩水が供給されている可能性があることを示唆している。

研究成果の概要(英文)：Ionic electrical conductivity of NaCl-H₂O fluid as a function of pressure (0.2-2.0GPa), temperature (673-2000 K), and NaCl concentration (0.6-9.6 wt %) was investigated using molecular dynamics (MD) simulations based on an H₂O molecular model developed by our previous study. Highly conductive zones located from 10 to 15 km depth in intraplate earthquake zones of northern east Japan back arc (Ogawa et al., GRL, 2001) can be interpreted by the presence of NaCl-H₂O fluid with the salinity of 4 wt %.

研究分野：鉱物物理学

キーワード：電気伝導度 塩水 分子動力学計算 比抵抗 地殻 マントル イオンペア

1. 研究開始当初の背景

地殻・マントルに存在する流体は、地震発生・マグマ火山活動に影響を与えており、その分布を知ることが重要である。地殻・マントル内の流体を探索する方法は、主として地震波と電磁気観測に分けられる。流体の存在は、地震波速度に影響を及ぼす(Takei, 2002)。塩水の電気伝導度は、乾燥岩石よりも6桁程度大きいことから、地殻内の高電気伝導度領域は、流体の存在を示唆している可能性が高い。しかしながら、地殻の温度・圧力条件 ($T < 2000$ K, $P < 2$ GPa) を網羅する水流体の密度や電気伝導度のデータが存在しない。これは高温高圧下の流体実験が困難であることに起因する。水流体のデータは、観測から地殻構造を導出するための基本情報であり、データベースの整備が望まれていた。

我々の研究グループでは、分子動力学計算から地殻の温度・圧力を網羅する水流体の物性データベースの構築を目指している。まず超臨界 H_2O 流体を予測する原子間相互作用モデルの構築に取り組み、地殻の高温高圧条件における H_2O 流体の物性データを予測することに成功した (Sakuma *et al.*, 2013)。

2. 研究の目的

本申請課題で、地殻の主要流体である H_2O - CO_2 -NaCl 流体の物性データベースを構築する。物性値としては、密度・体積弾性率・誘電率・電気伝導度を導出する。これらの物性値を基に、地震の震源域や火山活動の中心部の流体分布を明らかにし、地震発生との関連を解明する、ことを目標とする。

3. 研究の方法

地殻に存在する H_2O - CO_2 -NaCl 流体の物性を分子動力学 (MD) 計算から明らかにする。MD 計算の大きな利点の一つは、流体の巨視的な物性 (密度・弾性率・誘電率・電気伝導度など) を分子・原子の挙動から説明できることである。観測との比較を考慮すると、最も重要な物性値は電気伝導度である。流体中のイオンの移動に伴う電気伝導が最も大きな伝導機構であり、統計的に十分なイオンの易動度を導出する必要がある。そのためには、空間・時間ともに分子シミュレーションとしては大きな系を採用する必要があり、本研究では原子間相互作用を解析式で近似した古典分子動力学計算法を用いた。計算中のスナップショットの一部を図 1 に示す。温度 (T)・圧力 (p) は地殻を網羅するため、 $T < 2000$ K, $P < 2$ GPa とし、塩濃度は流体包有物から観察される塩濃度を考慮し、22 wt% NaCl 以下を研究対象とした。

4. 研究成果

(1) NaCl- H_2O 流体の密度・等温圧縮率

地震波の伝搬に影響する流体の密度・等温圧縮率を MD 計算から予測した。過去の多くの実験で得られているこれらの物性値は $p <$

0.5 GPa に限られるが、まずこの圧力条件下で MD 計算と実験値が一致することを確認した。また $T < 673$ K, $p < 4.5$ GPa までの NaCl- H_2O 流体の密度を測定した唯一の実験 (Mantegazzi *et al.*, 2013) とも良い一致を示し、本 MD 計算結果の妥当性を確認した。過去に提案されている状態方程式は主に $p < 0.5$ GPa, $T < 673$ K のフィッティングにより導出されたもの (例えば Anderko and Pitzer, 1993; Driesner, 2007) で、これらを高温高圧に外挿することで流体の物性値が予測されてきたが、これらの状態方程式のいずれも本 MD 計算結果からは大きく外れることが明らかとなった。このことは、NaCl- H_2O 流体を単純な物理モデルに基づく解析式で表現することの難しさを示唆している。本研究では、原子間相互作用を背景とした MD 計算により、信頼性の高い NaCl- H_2O 流体の密度・等温圧縮率の経験式を提案した。本研究成果を国際学術誌 *Geofluids* に報告した (Sakuma and Ichiki, 2016a)。

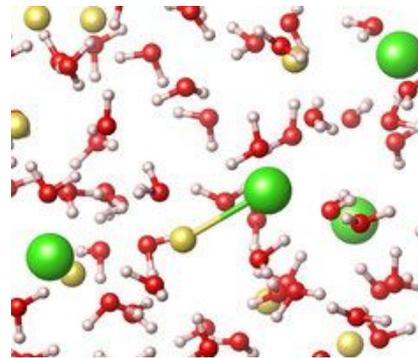


図 1 分子動力学計算のスナップショット Na(黄)と Cl(緑)イオンがイオンペアを形成している。

(2) NaCl- H_2O 流体の電気伝導度

地殻の電磁気観測の結果から流体の存在が予測されており、これは流体が岩石・鉱物と比べて数桁以上高い電気伝導度を持つとの仮定に基づいている。本研究では MD 計算から高温高圧、高塩濃度の電気伝導度を予測し、電気伝導度データベースを構築した。

電気伝導度は温度・圧力に依存して大きく変化した。 $T > 673$ K では温度が高いほど電気伝導度が低下した。これは温度が高いほど、流体の体積が膨張しかつ H_2O の誘電率が低下するため、イオンペアの数が増加するためである。圧力の増加と共に電気伝導度は増加し、 $T = 673$ K では一定値となった。この結果も溶媒の誘電率と流体の密度、イオンの易動度から解釈することができる。これらの MD 計算の結果を基に、電気伝導度のデータベースを構築し、国際学術誌 *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* に報告した (Sakuma and Ichiki, 2016b)。

(3) 地震発生域における流体の塩濃度・含水率

これまでに、温度・圧力に対する NaCl-H₂O 流体の電気伝導度のデータベースを過去の実験と合わせて構築することができたので、これらの成果を基に、地震発生域での電気伝導度を現実的な流体の組成・含水量で解釈できるかどうかの検討を行った。固体と流体が共存する場合の電気伝導度を計算するモデルの一つである Hashin-Shtrikman upper bound モデル (Hashin and Shtrikman, 1962) を用いると、東北日本西側の高電気伝導度異常 (Ogawa 他、*Geophys. Res. Lett.*, 2001) は、4 wt%以上の濃度の塩水の存在で説明できることが分かった。この塩濃度は海水の塩濃度 (3.4 wt%) に近い値であり、不自然に大きな値ではない。これらの結果はいくつかの仮定に基づくため、今後検証が必要であるが、NaCl-H₂O 流体の物性値を本研究の結果を利用して制約することで、地殻中の流体分布の解明に一步近づいたと考えられる。また沈み込み帯や大陸地殻の電気伝導度に関しても検討を行った。詳細な結果は国際学術誌 *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* に報告した (Sakuma and Ichiki, 2016b)。

(4) CO₂-H₂O 流体への展開

本申請課題の目標の一つであった CO₂-H₂O 流体の原子間相互作用モデルの構築には、まだ成功していない。これは CO₂ が環境に応じて科学種を変化させることを如何に表現するかがまだ解決していないためである。今後、本研究課題で得られた経験を基に、CO₂-H₂O 流体の原子間相互作用モデルの構築に取り組む。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

佐久間 博、市來 雅啓、分子動力学計算による地殻における NaCl-H₂O 流体の電気伝導度の導出、2016 年 Conductivity Anomaly 研究会論文集、査読無、2016、1-8、
<http://www.eqh.dpri.kyoto-u.ac.jp/CA/CA2016.html>

H. Sakuma, M. Ichiki, Electrical conductivity of NaCl-H₂O fluid in the crust, 査読有, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, Vol. 121, 2016, 577-594,
DOI: 10.1002/2015JB012219

H. Sakuma, M. Ichiki, Density and isothermal compressibility of supercritical H₂O-NaCl fluid: Molecular dynamics study from 673 to

2000 K, 0.2 to 2 GPa, and 0 to 22wt% NaCl concentrations, 査読有, *Geofluids*, Vol. 16, 2016, 89-102,
DOI: 10.1111/gfl.12138

[学会発表](計7件)

H. Sakuma and M. Ichiki, "Electrical conductivity of NaCl-H₂O fluid at elevated pressure and temperature", Goldschmidt 2016, 2016年7月1日, パシフィコ横浜(神奈川県横浜市)。

佐久間博, 市來雅啓, "NaCl-H₂O 流体の分子動力学計算: 地殻における塩水の電気伝導度の予測", JpGU 2016, 2016年5月25日, 幕張メッセ(千葉県・美浜区)。

佐久間博, "地殻における NaCl-H₂O 流体の電気伝導度", Conductivity Anomaly 研究会 (SGEPSS 分科会), 2016年1月6日, 東京大学地震研究所(東京都・文京区)。

佐久間博, "地殻における NaCl-H₂O 流体の電気伝導度と公算研究の概要", 地殻ダイナミクス 2015 年研究集会, 2015年、9月28日, エポカ 21(宮城県・栗原市)。

M. Ichiki, Y. Ogawa, T. Kaida, T. Demachi, S. Hirahara, Y. Honkura, H. Ichihara, W. Kanda, T. Kono, T. Koyama, M. Matsushima, T. Nakayama, H. Sakuma, S. Suzuki, H. Toh, M. Uyeshima, "Three Dimensional Electrical Conductivity Model in the Subduction Zone beneath Northeastern Japan: Toward Geofluid Mapping in the Crust and Mantle", AOGS2014, 2014年7月28日-8月1日, Royton Sapporo Hotel(北海道・札幌市)。

H. Sakuma, "Electrical conductivity of supercritical H₂O-NaCl fluid: A molecular dynamics study", ISEI Seminar, 2014年7月25日, 岡山大学地球物質科学研究センター(鳥取県・三朝町)。

佐久間博、市來雅啓、"地殻の電気伝導度は H₂O-NaCl 流体で説明できるか?", Japan Geoscience Union Meeting 2014, 2014年5月1日、パシフィコ横浜(神奈川県・横浜市)。

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

新聞発表

「地震発生域に塩水 物材機構 電気伝導度を実証」日刊工業新聞 23 面、2016 年 1 月 21 日

ホームページ等

http://samurai.nims.go.jp/SAKUMA_Hiroshi-j.html

6．研究組織

(1)研究代表者

佐久間 博 (SAKUMA, Hiroshi)

物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：20400426

(2)研究分担者

市來 雅啓 (ICHIKI, Masahiro)

東北大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：80359182